

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-298572

(43)Date of publication of application : 22.10.1992

(51)Int.Cl.

C09C 3/08

C08K 5/10

C08L 59/00

(21)Application number : 03-064618

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.03.1991

(72)Inventor : KOMIYAMA SHIRO

ITO SHINICHI

KOMAKI MUTSUO

(54) COLORANT FOR POLYACETAL AND PRODUCTION OF COLORED POLYCETAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title colorant which disperses well in polyacetal without causing thermal decomposition thereof by compounding a pigment with a dispersant comprising a hydroxylated fatty acid ester of a polyhydric alcohol.

CONSTITUTION: The title colorant contains, as essential components, a pigment and a dispersant comprising a hydroxylated fatty acid ester of a polyhydric alcohol. The ester prepd. by the esterification of a hydroxylated fatty acid with a polyhydric alcohol, esp. glycerin, is pref. A glyceride which is solid at room temp. and hardly bleeds out from polyacetal is esp. pref. because it can easily be mixed with the pigment, an example being 12-hydroxystearic acid triglyceride.

5/9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-298572

(43) 公開日 平成4年(1992)10月22日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/08	P B U	6904-4 J		
C 0 8 K 5/10				
C 0 8 L 59/00		8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-64618

(22) 出願日 平成3年(1991)3月28日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 小見山 四朗

埼玉県北本市中丸1-151

(72) 発明者 伊藤 真一

埼玉県北足立郡吹上町富士見3-9-5

(72) 発明者 小牧 武津夫

岐阜県美濃加茂市加茂野町稲辺443-17

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール用着色剤及び着色ポリアセタールの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ルチル型酸化チタン100重量部及び12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライド30重量部を予め混合して粉末状着色剤を得る。これにコポリタイプポリアセタールベレット100重量部を加え、小型タンブラーで混合して単軸押出機で熔融押出して着色ポリアセタールベレットを製造する。

【効果】 ポリアセタールを熱分解させることなく、顔料をポリアセタールに微細に分散させることができ、美麗外観なポリアセタール成形物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料と顔料分散剤を必須成分として含有してなるポリアセタール用着色剤において、前記顔料分散剤として、水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルを用いることを特徴とするポリアセタール用着色剤。

【請求項2】 顔料100重量部当たり顔料分散剤を5～150重量部用いる請求項1記載の着色剤。

【請求項3】 水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルが、水酸基を有する脂肪酸のカルボキシル基と多価アルコールの水酸基とがエステル結合で結合した構造の化合物である請求項1記載の着色剤。

【請求項4】 多価アルコール脂肪酸エステルが、常温固形のヒドロキシ脂肪酸のグリセリドである請求項1記載の着色剤。

【請求項5】 多価アルコール脂肪酸エステルが、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリドである請求項1記載の着色剤。

【請求項6】 請求項1の着色剤とポリアセタールとを溶融混練する着色ポリアセタールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアセタール用着色剤及びその着色剤を用いた着色ポリアセタールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より熱可塑性樹脂の着色には顔料や染料が用いられてきたが、染料は色移り性、耐光性等に欠点を有する物が多く、顔料が主として用いられてきている。

【0003】顔料は0.1～数10 μ mの粒状物で、溶融した樹脂へ混練して加えることにより所望の着色状態を現出させるが、顔料粒子の凝集があるとそれが得られず、樹脂成形品の外観は美麗さを欠き、時には機械的強さを損ねることがある。そこで、顔料粒子の凝集を防ぎ、良好な分散状態とする為に、一般的に高級脂肪酸の金属塩やアミド類を顔料分散剤とした分散顔料が、オレフィン系、スチレン系及びアクリル系などの汎用樹脂に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらエンジニアリング樹脂であるポリアセタールに上記したような分散顔料を混練しようとする、顔料の分散性が劣るため、均一にポリアセタールを着色できないという欠点があった。一方、分散性に優れる顔料分散剤は、ポリアセタールの耐熱性そのものを減じてしまうという欠点があった。

【0005】特にポリアセタールの耐熱性が減ずると、ポリアセタールと顔料との溶融混練時に熱分解物であるホルムアルデヒドの刺激臭が発生し、成形作業が困難と

なるとともに、樹脂成形品の機械的強さが損じてしまう。

【0006】本発明の目的は、ポリアセタールの熱分解が少なく顔料の分散が良好なポリアセタール用着色剤及びその着色剤で着色されたポリアセタールを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は上記実状を鑑みて鋭意検討したところ、水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルを顔料分散剤として用いるとポリアセタールを熱分解させることなく、ポリアセタールへの顔料の分散性をも解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、顔料と顔料分散剤とを必須成分として含有してなるポリアセタール用着色剤において、前記顔料分散剤として、水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルを用いることを特徴とするポリアセタール用着色剤、及び水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルとポリアセタールとを溶融混練する着色ポリアセタールの製造方法を提供するものである。

【0009】本発明に係るポリアセタールとは、アルデヒド化合物の単独重合体或いは共重合体を言い、公知慣用のものがいずれも使用できる。アルデヒド化合物としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、1,3-ジオキサン等が挙げられる。

【0010】この様なポリアセタールとしては、例えばオキシメチレンを主構造とする単独重合体やトリオキサン-エチレンオキサイド共重合体やトリオキサン-1,3-ジオキサン共重合体等の主鎖の一部が他構造に置き換えられた共重合体が挙げられる。

【0011】ポリアセタールの製造方法は、特に制限されないが、例えばホルムアルデヒドを必須成分として必要に応じてアニオン系重合触媒の存在下重合させる方法、トリオキサンを必須成分として必要に応じてカチオン系重合触媒の存在下重合させるという方法が一般的である。

【0012】本発明で用いる顔料としては、従来公知の無機顔料、有機顔料及び体質顔料がいずれも使用できる。本発明に係る顔料としては、例えばカーボンブラック、酸化チタン、弁柄、群青、アルミン酸コバルトその他焼成顔料等の無機顔料、フタロシアニン系、ペリレン系、アンスラキノン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、インダンスレン系、アゾ系等の有機顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、シリカ等の体質顔料が挙げられる。顔料としては、なかでもポリアセタールの成形加工に際して分解や変色の起きないものが好ましい。

【0013】本発明に係る水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルとしては、公知慣用のものがいずれも使用できる。このようなものとしては、例えばグリセリ

ンモノパルミテート、パルミチン酸モノペンタエリスリトールエステル、パルミチン酸モノジグリセリンエステル、ミリスチン酸モノソルビトールエステル、グリセリンジミリステート、グリセリントリミリステート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジラウレート、グリセリントリラウレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート等の脂肪酸多価アルコールエステル、ヒドロキシパルミチン酸モノグリセライド、ヒドロキシミリスチン酸モノグリセライド、ヒドロキシラウリン酸ジグリセライド、ヒドロキシステアリン酸モノグリセライド、ヒドロキシステアリン酸ジグリセライド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセライド等の水酸基含有脂肪酸の多価アルコールエステル等が挙げられる。

【0014】水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルとしては、脂肪酸の多価アルコールエステルに比べれば、水酸基含有脂肪酸の多価アルコールエステル、即ち水酸基含有脂肪酸のカルボキシル基と多価アルコールの水酸基とがエステル結合で結合した構造の化合物のほうが好ましい。このことは、多価アルコールの残留水酸基よりも、水酸基含有脂肪酸の水酸基のほうが顔料分散性への寄与が大きいことを示している。

【0015】本発明に係る水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルとしては、水酸基含有脂肪酸のグリセリンエステルがより好ましい。この様なグリセリンエステルとしては、常温で固形でかつ樹脂からブリードの少ないものが顔料と混合しやすい点で好ましく、特に12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライドが好ましい。

【0016】本発明の着色剤は、顔料分散剤たる水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルと顔料を必須成分として適宜混合してやればよい。本発明の着色剤を調製するに当たっての水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルの使用割合は、顔料の種類によって大きく異なるが、顔料100重量部に対して通常1~250重量部、好ましくは5~150重量部の範囲である。

【0017】なかでも有機顔料あるいはカーボンブラックを用いる場合には該顔料100重量部に対して50~150重量部、カーボンブラック以外の無機顔料あるいは体質顔料を用いる場合には該顔料100重量部に対して、5~50重量部の範囲とすることが特に好ましい。

【0018】本発明の着色剤としては、どの様な形態で用いてもよいが、例えば顔料を顔料分散剤に分散したいわゆるドライカラーや、顔料を顔料分散剤とともに顔料分散保持媒体に分散せしめたマスターバッチカラーとして用いることができる。

【0019】ドライカラーは、顔料分散剤たる水酸基を有する多価アルコール脂肪酸エステルと顔料を均一に混合してやればよい。この様にして得られた着色剤は必要に応じて粉碎して微粉末状にして用いられる。

【0020】マスターバッチカラーは、顔料を顔料分散

剤とともに顔料分散保持媒体に分散せしめればよく、その混合の順序は特に制限されるものではない。一般的には、顔料を顔料分散剤せしめたのち、さらにそれを顔料分散保持媒体に高濃度で分散せしめてやればよい。この際も溶融混練や粉碎等を必要に応じて行ってもよい。

【0021】上記顔料分散保持媒体としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、エチレン-プロピレン共重合体、SBRラテックス、NBRラテックス、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エチレン-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル樹脂、アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、グアミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート等が挙げられる。なかでもポリアセタールを必須成分として用いることが好ましい。

【0022】マスターバッチカラーを調製する際の、顔料分散保持媒体への顔料と顔料分散剤との合計の重量割合は、特に制限されないが、通常顔料分散保持媒体100重量部当たり100~200重量部である。

【0023】本発明の着色剤としては、着色する時の熱履歴が少ない点でドライカラーの形態で用いることが好ましい。本発明の着色剤から着色されたポリアセタールを製造する方法は、特に制限されないが、ポリアセタールと着色剤とを溶融混練してやればよい。溶融混練の条件は、それらが均一に分散する条件であればよいが、通常160~200℃の範囲内で行われる。

【0024】本発明の着色剤には、さらに公知慣用の顔料分散剤である長鎖脂肪酸モノカルボン酸モノアルコールエステル、長鎖脂肪酸モノカルボン酸金属塩等を添加してもよい。

【0025】この様な長鎖脂肪酸モノカルボン酸モノアルコールエステルとしては、例えばステアリン酸モノアルコールエステル、イソステアリン酸モノアルコールエステル、ミリスチル酸モノアルコールエステル、セチルアルコールエステル、ステアリン酸モノアルコールエステル等が、長鎖脂肪酸モノカルボン酸金属塩としては、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等が挙げられる。

【0026】尚、本発明の着色剤には更に必要に応じて安定剤、滑剤等の従来公知の添加剤を添加しても良い。

【0027】

【実施例】次に実施例、比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。尚、例中の％はすべて重量基準である。実施例1及び比較例1~7ルチル型酸化チタン100部及び表1に記載の顔料分散剤30部を予め小型ミキサーで混合して得られた粉末状着色剤の1.3部を、コポリタイプポ

リアセタール (MFR 9gr/10min, 190℃×2.16Kg) ペレット100部と2軸押出機(L/D=25)で樹脂温度190℃にて押出し、着色されたアセタール組成物のペレットを得た。

【0028】得られたペレットはその臭気を観察した後、190℃の加熱溶融プレスで約20μmのフィルムにして50倍の倍率で顕微鏡にて顔料の分散性を評価した。臭気評価は3段階評価とした。

【0029】

○：無臭、あるいは殆どホルムアルデヒド臭がしない。

△：ホルムアルデヒド臭を感じる。

×：著しいホルムアルデヒド臭がする。

顔料分散性評価は5段階評価とした。

【0030】5：きわめて良好—粗大粒子（粒径が10μm以上の大粒子）は全くなく、粗粒子（粒径が5～10μm）*

*程度の中粒子）もほとんどない。

4：良好—粗大粒子は全くないが、粗粒子が若干ある。

【0031】3：普通—粗大粒子が若干ある。

2：不良—粗大粒子があり、粗粒子が多い。

1：極めて不良—粗大粒子、粗粒子が共に多い。

【0032】又、得られたペレットをインラインスクリュ式射出成形機（型締力20t、金型90℃）により樹脂温度190℃にて厚み3mmの平板に成形し、230℃に加熱されたギヤー式老化試験機にその平板を30分間曝露し、未曝露状態に対する重量減少率（%）を測った。

【0033】加熱重量減少率は次式によって求めたが、減少率の小さい方が耐熱性が良い。

【0034】

【数1】

$$\text{加熱重量減少率 (\%)} = \frac{230^\circ\text{C} \times 30\text{min 加熱曝露の重量}}{\text{未曝露での重量}} \times 100$$

【0035】

【表1】

表 1

分散剤	顔料	ペレット		加熱重量減少率 (%)
		分散性	臭気	
実施例 1	ヒト'ロキステアリン酸トリケ'サヒライト'	5	△	2.0
比較例 1	ステアリン酸カルシウム	3	△	2.0
2	ステアリン酸マグ'ネシウム	3	×	2.0
3	ステアリン酸アルミニウム	4	×	4.0
4	ステアリン酸亜鉛	4	×	5.0
5	ト'リエチレンワ'クス (分子量 5000)	3	△	2.0
6	エチレンビ'スステアリンアミト'	4	△	2.0
7	無添加	1	○	2.0

【0036】実施例2及び比較例8～14 酸化チタン及び表1記載の各種分散剤の代わりにフタロシアンブルー及び表2記載の各種顔料分散剤を用い、それぞれ100部ずつで予め混合して得られた粉末状着色剤の0.4部を加える以外は、実施例1と同様にして着色

されたポリアセタール組成物を得、次いで同様にして臭気、顔料分散性の評価及び加熱重量減少率を測定した。

【0037】結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

表 2

分散剤		顔料 分散性	ペレット 臭気	加熱重量 減少率(%)
実施例 2	ヒト ⁺ ロキステアリン酸トリカ ⁺ リセライト ⁺	4	○	1.2
比較例 8	ステアリン酸カルシウム	1	○	1.3
9	ステアリン酸マグネシウム	1	×	1.1
10	ステアリン酸アルミニウム	4	×	2.8
11	ステアリン酸亜鉛	4	×	4.5
12	ホ ⁺ リエチレンワックス(分子量5000)	2	○	1.1
13	エチレンビスステアロアミト ⁺	2	△	1.2
14	無添加	2	○	1.0

【0039】実施例3及び比較例15～21
酸化チタン及び表1記載の各種顔料分散剤の代わりにカーボンブラック(pH7.0, フェーネス)及び表3記載の各種顔料分散剤を用い、それぞれ100部ずつで予め混合して得られた粉末状着色剤の0.4部を加える以外は実施例1と同様にして着色されたポリアセタール組成物を得、

次いで同様にして臭気、顔料分散性の評価及び加熱重量減少率を測定した。

【0040】結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

表 3

	分散剤	顔料	ペレット	加熱重量
		分散性	臭気	減少率(%)
実施例 3	ヒト ⁺ ロキステアリン酸トリカ ⁺ リセライト ⁺	5	○	1.6
比較例 15	ステアリン酸カルシウム	1	○	1.6
16	ステアリン酸マグネシウム	1	×	1.8
17	ステアリン酸アルミニウム	4	×	3.0
18	ステアリン酸亜鉛	4	×	4.8
19	ホ ⁺ リエチレンワックス(分子量5000)	2	○	1.5
20	エチレンビスステアロアミト ⁺	3	△	1.6
21	無添加	2	○	1.4

【0042】

【発明の効果】本発明の着色剤は、顔料をポリエステル中に均一微細に分散させることができ、しかもポリエステルを熱分解することが極めて少ないという格別顕

著な効果を奏する。

【0043】従って本発明の着色剤で着色を行えば耐熱性と外観に優れたポリエステルを提供できる。